

PCT/JP 2004/002012

20.2.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

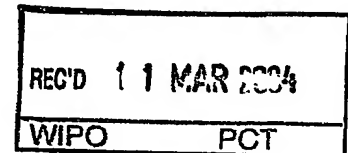
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-044229
[ST. 10/C]: [JP2003-044229]

出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社

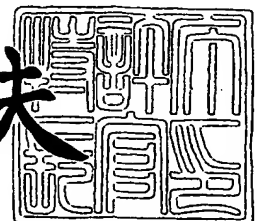


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3009433

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030249

【提出日】 平成15年 2月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/11
C07F 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大橋 寿彦

【特許出願人】

【識別番号】 0000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ含有反射防止膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明プラスチック基板上に、鎖状のシリカを含み、且つ、屈折率が1.22以上1.30未満の低屈折率層を設けて成るシリカ含有積層体。

【請求項2】 該鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が、該低屈折率層中の全ケイ素原子数に対して15.0%以上であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ含有積層体。

【請求項3】 該透明プラスチック基板の鉛筆硬度が1H～8Hであることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載のシリカ含有積層体。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のシリカ含有積層体を含んで成る反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカを含有した低屈折率層を有する反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、低屈折率層を有するシリカ含有積層体は反射防止膜等の光学用途部材として需要が高まっている。

光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置などを被覆して用いる反射防止膜は、単層または複数層からなるものが知られているが、単層および2層からなるものは、残存反射率が大きくなってしまうため屈折率の異なる3層を積層したものが好ましいと考えられてきた。しかし、3層を積層させるのは、公知の真空蒸着法、ディップコーティング法等いずれの方法でも、単層に比べ工程が煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

【0003】

その後、単層であっても下記の条件を満足すれば反射率の低減が可能であることが見出され、下記条件を満足する単層膜の開発が検討されてきた。

即ち、基板の屈折率が n_s 、単層膜の屈折率が n の場合の反射率 R が $n_s > n$ のとき、極小値として $(n_s - n)^2 / (n_s + n)^2$ をとることを利用し、この R が、 $n^2 = n_s$ となるように単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ に近づけて反射率を低減させるものである。

【0004】

具体的には、透明基板にガラス ($n_s = 1.52$ 程度) やポリメチルメタクリレート ($n_s = 1.49$ 程度)、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET と称す。) ($n_s = 1.54 \sim 1.67$ 程度)、トリアセチルセルロース ($n_s = 1.49$ 程度) のような基板の屈折率 n_s が $1.49 \sim 1.67$ のものを用いると、単層膜に要求される目標屈折率 n は $1.22 \sim 1.29$ となる。従って、使用する透明基板に対応して、単層膜で屈折率が $1.22 \sim 1.29$ の範囲に制御できれば単層膜でも十分な反射防止膜となりうる。

【0005】

上記の単層膜の目標屈折率を達成するために下記の方法が検討されている。

無機物粒子が鎖状に連なったもの (以下、鎖状の無機物と称す。) を用いることで、単層膜中に空隙を導入し、その単層膜の屈折率を下げる方法が開示されている。鎖状の無機物をシランカップリング剤にて処理し、さらにバインダーとして光硬化性アクリレートなどを含む塗布液を用いて成膜を行い、鎖状の無機物を積層することで形成される微細な空隙を有する多孔体 (例えば特許文献1 参照) からなる単層膜が検討されているが、膜強度の達成のために添加されたバインダーによって空隙が充填され、低屈折率の膜が得られないといった問題がある。

【0006】

また、シリカ粒子が鎖状に連なったもの (以下、鎖状のシリカと称する。) にバインダーとしてポリシロキサンを添加した塗布液を用いて得られた (例えば特許文献2, 3 参照) 多孔体からなる単層膜も検討されているが、鎖状のシリカが有するシラノール基とポリシロキサンの有するシラノール基との間で縮重合させて十分な膜強度を得るためには 300°C 以上で熱処理をしなければならず、上記の透明基板の中でガラス基板以外のプラスチック基板を用いることは耐熱性の面から困難であった。しかしながら、透明基板は高い透明性、低い光異方性に加え

て量産性や軽量化を可能にできるため活用が望まれている。

【0007】

以上、本発明に関する従来技術について説明したが、屈折率 n_s が 1.49 ~ 1.67 の透明プラスチック基板に、屈折率 $n = 1.22 \sim 1.29$ の低屈折率層を積層した低反射率で十分な強度を有する反射防止膜の提供はできていないのである。

【0008】

【特許文献1】

特開 2001-188104 号公報

【特許文献2】

特開平 11-61043 号公報

【特許文献3】

特開平 11-292568 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

即ち、本発明は、耐熱性の低い透明プラスチック基板上に低屈折率層を設けて成る低反射率で、かつ、機械的強度の高い積層体の提供であって、特に反射防止膜用の積層体の提供に関する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、鎖状のシリカを少なくとも含んで成る屈折率 n が 1.22 ~ 1.30 の低屈折率層を屈折率 n_s が 1.49 ~ 1.67 であって、鉛筆硬度が 1H ~ 8H の耐熱性の低い透明プラスチック基板の上に設けて成る積層体が上記目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

- (1) 透明プラスチック基板上に、鎖状のシリカを含み、且つ、屈折率が 1.22 以上 1.30 未満の低屈折率層を設けて成るシリカ含有積層体。

(2) 該鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が、該低屈折率層中の全ケイ素原子数に対して15.0%以上であることを特徴とする(1)に記載のシリカ含有積層体。

(3) 該透明プラスチック基板の鉛筆硬度が1H~8Hであることを特徴とする(1)または(2)のいずれかに記載のシリカ含有積層体。

(4) (1)~(3)のいずれかに記載のシリカ含有積層体を含んで成る反射防止膜。

【0012】

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明に用いることができる低屈折率層は鎖状のシリカを含有することを特徴とする。鎖状のシリカとは、シリカ微粒子がシロキサン結合等の化学結合により連続して鎖状となったものを言い、直線状に伸びた形状であっても、二次元的、もしくは三次元的に湾曲した形状であっても構わない。

上記の鎖状のシリカは、1~30nmの平均粒子径、好ましくは3~25nmの平均粒子径を有するシリカ微粒子が2個以上連なり、20~250nm、好ましくは30~200nmの平均長さを有するまで連続したものである。

ここで平均粒子径とは、通常窒素吸着法(BET法)により測定された比表面積(m^2/g)から、平均粒子径(単位: nm) = $(2720/\text{比表面積})$ の式によって与えられた値である。平均長さとは、動的光散乱法による測定値である。

【0013】

鎖状のシリカの平均粒子径が1nm未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。平均粒子径が30nmを超えると、膜表面の算術平均粗さ(Ra)が50nmより大きくなり、ヘイズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなったりして、視認性が低下するので好ましくない。また平均長さが20nm未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。

平均長さが250 nmを超えると、膜表面の算術平均粗さ (Ra) が50 nmより大きくなり、ヘイズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなったりして、視認性が低下するので好ましくない。

【0014】

本発明の低屈折率層の屈折率は1.22以上で1.30未満であり、好ましくは1.22以上1.28未満とすることも可能である。屈折率が1.30以上と大きい場合は反射率の抑制が不十分となり、また、1.22よりも小さいと、再度、反射率の抑制が不十分となったり、空隙率が高くなりすぎるために膜の機械的強度が不十分となったりする。

低屈折率層の膜厚は、特に制限されるものではないが、例えば一層の反射防止膜用の場合、50～1,000 nmの範囲内、好ましくは50～500 nmの範囲内、より好ましくは60～200 nmの範囲内である。膜厚が50 nm未満となると、反射防止効果が低下する場合があるためであり、一方、膜厚が1,000 nmを超えると、光の位相のずれが乱雑になり干渉による反射防止効果が低下する場合があるためである。

【0015】

本発明の低屈折率層は上記鎖状のシリカ以外のシリカを含んでいても構わない。具体的には非粒子状のシリカ、粒子状のシリカを挙げることができる。

本発明の低屈折率層に含まれるシリカは鎖状のシリカのみであっても構わないが、鎖状のシリカ以外のシリカが含まれる場合は鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が、低屈折率層中の全ケイ素原子数に対して、15.0%以上、好ましくは15.0%～99.9%、より好ましくは25.0%～99.5%、さらに好ましくは50.0%～99.0%である。15.0%よりも小さい場合は、低屈折率層の屈折率が1.30以上となって好ましくない。

【0016】

次に本発明に用いる透明プラスチック基板について説明する。本発明に用いる透明プラスチック基板は、透明なフィルムが好ましく、例えば、耐熱性200℃以下のトリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチ

レナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボルネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルホン系フィルムであっても構わず、耐熱性150℃以下のセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであっても構わない。また、本発明の透明プラスチック基板として、上記のフィルムよりも厚膜のアクリルシートやポリカーボネートシートを用いることもできる。

【0017】

さらに極性基を有するプラスチック基板が好ましい。極性基としては、水酸基、シラノール基、シロキサン基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、カーボネート基、アミド基、スルホン基等が挙げられる。

このような透明プラスチック基板を用いることにより、低屈折率層を低温成膜・加熱硬化条件下で形成させても、機械的強度を有する本発明のシリカ含有積層体を得ることができる。

【0018】

なお、該プラスチック基板が上記の極性基を含有しない場合であっても、該プラスチック基板上に該極性基を含有するハードコート層を設けることによって、該プラスチック基板を使用することも好ましい。

透明プラスチック基板の耐熱性の下限値としては、60℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上である。60℃よりも低い場合は、本発明の低屈折率層の機械的強度が不十分となる可能性があり、また、該透明プラスチック基板の耐環境長期安定性が不十分となる可能性がある。

【0019】

透明プラスチック基板がフィルムである場合、該基板の膜厚は1～500μmが好ましく、より好ましくは30～300μm、特に好ましくは50～200μmである。該基板の550nmでの光透過率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。該基板のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。該基板の屈折率は、1.49～1.67であることが好ましい。

【0020】

本発明の積層体の強度、具体的には積層体の低屈折率層表面の硬度を支配する因子として、透明プラスチック基板と低屈折率層間の界面相互作用や低屈折率層内の粒界接着性、低屈折率層表面の滑性等の因子が挙げられるが、本発明では、透明プラスチック基板の極性基含有に加えて、透明プラスチック基板に特定の鉛筆硬度のものをを用いることで強度の向上を達成した。

具体的には鉛筆硬度が1H～8H、好ましくは1H～7Hの透明プラスチック基板を用いた。透明プラスチック基板の鉛筆硬度が1H未満だとその上に設ける低屈折率層の鉛筆硬度が不十分となり、逆に8Hを超えると、その上に設ける低屈折率層が受ける破壊の力を透明プラスチック基板層が緩和する作用が無くなり、該低屈折率層の鉛筆硬度が不十分となる。

【0021】

以上、本発明の積層体を構成する低屈折率層及び透明プラスチック基板について説明した。

次の本発明の積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体は上記の透明プラスチック基板上に低屈折率層を設けることにより達成されるが、低屈折率層の形成は、鎖状のシリカを分散媒に分散した低屈折率層用塗布組成物を用いて、透明プラスチック基板に塗布乾燥・加熱硬化して得られる。

【0022】

そこで、以下に低屈折率用塗布組成物の製造方法、その塗布組成物を用いた低屈折率層の積層方法について説明する。

本発明に用いる低屈折率用塗布組成物は上記の鎖状のシリカを分散媒に分散させたものである。

ここに用いる分散媒は、実質的に鎖状のシリカが安定に分散したゾルとなっていれば、特に限定されない。

【0023】

具体的には、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類の他、ホルムアミド、N-メチルホルムア

ミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(n-ブチル)ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

【0024】

より好ましい溶媒は、炭素数1～6の一価アルコール類またはエチレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコールエーテル類である。

これらの溶媒は、本発明の目的を損なわない限り混合したり、他の任意の溶媒あるいは添加物を混合したりして用いても良い。

本発明に用いる低屈折率用塗布組成物において、鎖状のシリカの濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%の範囲にあることが、成膜性の点で好適である。濃度が上記範囲を下回ると厚膜化が困難となる。一方、上記範囲を上回ると、塗布液粘度が高くなりすぎて、成膜の作業性が低下する傾向がある。

【0025】

上記鎖状のシリカの例としては、例えば日産化学工業株式会社製の「スノーテ

ックスーOUP」、「スノーテックスーUP」、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノーテックスPS-S」、「スノーテックスPS-SO」が挙げられる。これらの鎖状のシリカは、三次元的に湾曲した形状を有する。

そして、本発明に用いることができる低屈折率用塗布組成物は、例えば、市販の鎖状シリカゾルを上記分散媒に添加し、通常の攪拌方法で攪拌して得られる。

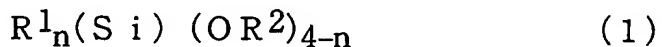
【0026】

また、本発明の低屈折率用塗布組成物には、積層体の強度をさらに向上させるために加水分解基含有シラン化合物を含んでいても構わない。以下に加水分解基含有シラン化合物を含む塗布組成物の調製方法について説明する。

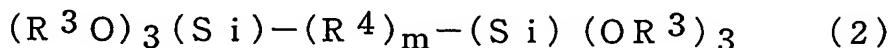
尚、加水分解基含有シラン化合物は最終的に加水分解された後にシラノール基がシロキサン結合を形成して本発明の積層体の鎖状のシリカ以外のシリカとなる。

【0027】

加水分解基含有シラン化合物として、下記一般式(1)で表されるアルコキシシラン類、下記一般式(2)で表されるアルコキシシラン類、



(式中、 R^1 は水素または炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基を表し、 R^2 は炭素数1から6のアルキル基を表す。また、 n は0～3の整数である)



(式中、 R^3 は炭素数1から6のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数1から6のアルキレン基またはフェニレン基を表す。また、 m は0または1である)

さらに、アセトキシシラン類、ハロゲノシラン類、オキシム基を有するシラン類、シラザン類が好ましく、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n -プロポキシ)シラン、テトラ(i -プロポキシ)シラン、テトラ(n -ブトキシ)シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エ

チルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリフェノキシシリル）メタン、ビス（トリメトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリフェノキシシリル）エタン、1, 3-ビス（トリメトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（トリエトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（トリフェノキシシリル）プロパン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）シラン、トリアセトキシシラン、トリス（トリクロロアセトキシ）シラン、トリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリプロモシラン、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリプロモシラン、メチルトリフルオロシラン、テトラキス（メチルエチルケトキシム）シラン、トリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、ビス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルビス（メチルエチルケトキシム）シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビス（ジメチルアミ

ノ) ジメチルシラン、ビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン、ビス (ジメチルアミノ) メチルシラン、ビス (ジエチルアミノ) メチルシラン等が挙げられる。

【0028】

また、市販のコルコート株式会社製のエチルシリケート 28、エチルシリケート 40、メチルシリケート 39、メチルシリケート 51、N-プロピルシリケート、N-ブチルシリケート等を用いることも好ましい。

これらの加水分解基含有シラン化合物は、加水分解反応により加水分解基の一部または全部が低屈折率用塗布組成物中でシラノール基に変換されていても構わないので、上記の加水分解基含有シラン化合物の一部または全部の代わりに、シラノール基を含有するシラン化合物を用いても良い。このようなシラン化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0029】

シラノール基を含有するものとして、ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルラダーシロキサン、シラノール末端ポリフェニルラダーシロキサン、オクタヒドロキシオクタシルセスキオキサン等のシラン化合物が挙げられる。また、水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩を酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ等のシラン化合物が挙げられる。

【0030】

以上、本発明に用いることができる加水分解基含有シラン化合物について説明したが、加水分解基含有シラン化合物の加水分解反応は酸性触媒の存在下で加水分解することによって成されることが好ましく、酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸があげられる。

また、加水分解に必要な水は加水分解基に対して0.5モル以上用いることが好ましい。

尚、加水分解基含有シラン化合物は予め、一部あるいは全部の加水分解反応をおこなったものと鎖状のシリカを混合させて低屈折率用塗布組成物としてもよいし、鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物をそのまま混合した後、あるいは塗布した後、一部あるいは全部の加水分解を実施しても良い。

以上、本発明の用いる低屈折率用塗布組成物について説明した。

【0031】

上記のようにして得られた低屈折率用塗布組成物は、次に、上記透明プラスチック基板上に塗布され塗布膜を形成する。本発明では該塗布組成物の塗布はディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター等の公知の塗布法を用いて実施することができる。これらのうち、透明プラスチック基板がフィルムの場合、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター等の方法が好ましく用いられる。

【0032】

塗布された塗布膜はその後透明プラスチック基板の熱変形温度より低い温度で加熱処理して加水分解して得られたシラノール基をシロキサン結合に変換することで硬化させる。硬化を行う温度は、上記透明プラスチック基板の耐熱性に依存して変更することができるが、60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。60℃未満では多孔質、且つ、密着性の良い膜が得られず、また、150℃を超えると基材が変形する危険性がある。硬化時間は、1時間以内、好ましくは10分以内、より好ましくは5分以内である。

【0033】

以上の製造方法により本発明の積層体を製造することができる。

本発明の積層体は、積層体を構成する低屈折率層が、単層膜で屈折率1.30

より低い値を達成できるため、本発明のシリカ含有積層体の反射率は 0.3% 以下を達成することが可能となった。

本発明の積層体はヘイズ値においても優れており、2.0% 以下、製造条件によっては 1.0% 以下、0.8% 以下の値を提供できる。

【0034】

尚、本発明に用いることが可能な透明プラスチック基板は、表面硬度を向上させるために、ハードコート層を該透明プラスチック基板と低屈折率層の間に配置しても良い。

その場合、ハードコート層は、有機系、有機-無機ハイブリッド系、無機系の硬化性のハードコート材料を用いることが好ましく、熱硬化や紫外線硬化、電子線硬化が行えるハードコート材料であることが好ましい。

【0035】

代表的な材料としては、メラミン系、アクリルラジカル系、アクリルシリコン系、アルコキシシラン系が好ましく、これらのハードコート材料をマトリックスとして有機および／又は無機の微粒子を分散したもの（以下、有機・無機粒子分散系と称する）を用いることも可能である。

尚、ハードコート材料は硬化方法に応じて、光重合開始剤や熱重合開始剤、添加剤、溶剤等を含んでいることが好ましい。

【0036】

上記のハードコート材料のうち、アクリルラジカル系は多官能アクリレートオリゴマー、及び／又は、多官能アクリレートモノマーを含有しているものが好ましく、多官能アクリレートモノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0037】

多官能アクリレートオリゴマーとしては、ノボラック型やビスフェノール型エポキシ樹脂をアクリレート変性したエポキシアクリレート、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるウレタン化合物のアクリレート変性物である

ウレタンアクリレート、ポリエステル樹脂をアクリレート変性したポリエステルアクリレート等が挙げられる。

また、アクリルシリコン系では、シリコン樹脂上にアクリル基を共有結合により結合させたものが好ましい。

また、アルコキシシラン系では、アルコキシシランを加水分解重縮合させることにより得られたシラノール基を有する縮合体を含んでいるものが好ましい。塗布後の熱硬化等により、シラノール基がシロキサン結合に変換されて硬化膜が得られる。

【0038】

更に、上記の有機・無機粒子分散系に用いる有機粒子、無機粒子は具体的には、無機粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンが含まれる。これらの粒子の平均粒子径は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。そして、有機粒子、無機粒子は各々複数種を混合して用いても構わず、有機粒子と無機粒子を混合して用いて構わない。

【0039】

尚、本発明に用いることができる有機粒子、無機粒子はマトリックスとして用いられるハードコート材料と化学結合していてもしていなくてもかまわない。

本発明の有機・無機粒子分散系のハードコート材料は、上記の粒子がハードコート材中に分散することでハードコート層の硬度を高くし、硬化収縮を抑える機能がある。

尚、無機粒子分散系の具体例としては、無機微粒子を分散させたアクリルラジカル系、無機微粒子を分散させた有機高分子系、無機微粒子を分散させたオルガノアルコキシシラン系等が挙げられ、アクリル系樹脂にシリカや酸化チタン、ア

ルミナ等を分散させたものが好ましい。また、シリカ粒子の表面にアクリロイル基等を修飾した微粒子を用いることも好ましい。

【0040】

以上、本発明に用いることができるハードコート材料について説明したが、本発明に用いることができるハードコート材料は、市販されているものを用いることが可能であり具体的には、信越化学工業株式会社製UV硬化型シリコーンハードコート剤X-12シリーズ、GE東芝シリコーン株式会社製UV硬化型シリコーンハードコート剤UVHCシリーズや熱硬化型シリコーンハードコート剤SHCシリーズ、株式会社日本ダクロシャムロック製熱硬化性シリコーンハードコート剤ソルガードNPシリーズ、日本化薬株式会社製UV硬化型ハードコート剤KAYANOVA FOPシリーズが好ましい。

【0041】

ハードコート層には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。

ハードコート層の厚さは、1～15 μm であることが好ましい。

ハードコート層の強度は、JISK5400に従う鉛筆硬度試験で、1H以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがさらに好ましい。

ハードコート層が表面改質処理をされている場合も好ましい。表面改質処理はdeep-UV照射、エキシマランプ照射、プラズマ処理、電子線照射等を用いての処理やシランカップリング剤等を含有するプライマー処理等が好ましい。

【0042】

ハードコート層の塗工は、上記のハードコート材料に必要な応じて添加物を添加した組成物を、必要な応じて水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水

素類、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類の溶媒、好ましくはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールといった溶媒を用いた塗布溶液として透明プラスチック基板上への塗布成膜・硬化することによって製造することが可能である。

【0043】

なお、ハードコート層の透明プラスチック基板上への塗布成膜方法は特に制限はなく、上記の低屈折率層の形成方法に記載した方法を用いることができる。

そして、ハードコート層は塗布乾燥後、80～150℃で加熱して硬化させることにより、或いは、光や電子線を用いて硬化させることにより得ることができる。

なお、繰り返しになるが、本発明のプラスチック基板が、水酸基、シラノール基、シロキサン基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、カーボネート基、アミド基、スルホン基等の極性基を含有しない場合は、該プラスチック基板上に該極性基を含有するハードコート層を設けて、該透明プラスチック基板を用いることも好ましい。

【0044】

以上本発明の積層体とその製造条件について説明したが、本発明の積層体は、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズ等のメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステム等の自動車分野；窓ガラス等の住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシート等の農芸分野；太陽電池、光電池、レーザー等のエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイ

プレイ、電解放出型ディスプレイ、有機／無機ELディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、光ファイバー、光ディスク等の電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計等の家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器等の業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機等の娯楽分野などにおいて、映り込みの防止及び／又は光透過性の向上を必要としている用途に用いることができる。

【0045】

本発明のシリカ含有積層体が低屈折率層に鎖状のシリカを用いることで低反射率を達成できる根拠は定かではないが、鎖状のシリカを用いることにより、膜中で、隣接する鎖状のシリカ同士の間には間隙（間隔）が形成されるからと推定される。この間隙は、鎖状のシリカを構成するシリカ微粒子のみで膜を形成した場合の間隙と比較して、はるかに大きな間隙の総体積を有する。

【0046】

このような鎖状のシリカから成る低屈折率層と極性基を有する透明プラスチック基板とを組み合わせることにより、耐熱性の低い透明プラスチック基板を用いて低反射率で十分な機械的強度を有する反射防止用の積層体を得ることが可能となった。

さらに、硬度範囲を特定した透明プラスチック基板、あるいは、ハードコート層を透明プラスチック基板と低屈折率層の間に配置することによりさらに機械的強度の向上を達成できた。

【0047】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例、比較例を用いて更に具体的に説明する。

入射角 12° での絶対反射率は（株）島津製作所製分光光度計MPC-2200を用いて測定した。ヘイズは日本電色工業株式会社製濁度計（曇り度計）NDH2000を用いて、JISK7361-1に規定される方法にて測定した。鉛筆硬度は、JISS6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JISK5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1kg荷重における鉛筆硬度を評価した。

【0048】

【実施例1】

透明プラスチック基板として $188\mu\text{m}$ の両面に易接着処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名：コスモシャイン A4300、耐熱温度約 150°C 、屈折率1.55、鉛筆硬度HB）を用い、このPETフィルムの片面に、市販のハードコート剤（GE東芝シリコン株式会社製、商品名：UVHC1101）をスピンコーターより塗布した後、株式会社東芝製蛍光ランプGL-20（ 250nm 波長の紫外線の照度： $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて120秒間照射して硬化させ、厚み $5\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。上記のPET上に、このハードコート層を形成した片面の鉛筆硬度は3Hであった。

【0049】

平均直径が約 15nm で平均長さが約 170nm の鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15重量%）4gと、エタノール36gを室温で混合し、シリカ固形分濃度1.5重量%の鎖状のシリカのエタノール分散液を得た。次いで、テトラエトキシシラン0.2gを攪拌下に室温で滴下、さらに1.64重量%硝酸水溶液0.1gを攪拌下に室温で滴下後、室温で1時間攪拌して、低屈折率層用塗布液を得た。

【0050】

次に、この塗布液をスピンコート法により、上記のハードコート層を形成したPETフィルムに室温にて塗布を行い、続いて熱風循環乾燥機にて、 120°C 、2分間の乾燥を行って、多孔質シリカ薄膜を有する低屈折率層とハードコート層とPETフィルムから成るシリカ含有積層体を得た。

上記のシリカ含有積層体の入射角 12° での絶対反射率は、シリカ含有積層体の裏面（ハードコート層及び低屈折率層が積層されていない面）の一部をサンドペーパーで粗し、黒色インクを塗った上で測定を行った。 550nm にて最小反射率を示し、低屈折率層のない場合に3.5%であったものが、0.10%に抑制された。低屈折率層の屈折率は低屈折率層の分光反射率曲線の形状から計算で求め、 $n=1.27$ であった。ヘイズは、0.8%と良好であった。鉛筆硬度は

2Hと良好であった。

【0051】

【実施例2】

実施例1において、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分15重量%）を、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスPS-SO、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分15重量%、平均直径が約15nmで平均長さが約120nm）に換えた以外は、同様に実施した。550nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.10%、鉛筆硬度は2Hであった。低屈折率層の屈折率は $n=1.27$ であった。ヘイズは0.9%と良好であった。

【0052】

【実施例3】

実施例1において、鎖状のシリカのエタノール分散液を、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分15重量%）2.8gと粒子状シリカゾル（商品名：スノーテックスOXS、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分10重量%）1.8g、エタノール35.4gに換えた以外は、同様に実施した。550nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.20%、鉛筆硬度は2Hであった。低屈折率層の屈折率は $n=1.28$ であった。ヘイズは0.8%と良好であった。

【0053】

【実施例4】

実施例1において、市販のハードコート剤（GE東芝シリコン株式会社製、商品名：UVHC1101）を日本化薬株式会社製ハードコート剤（商品名：KAYANOVA FOP-1100）に置き換え、センエンジニアリング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサPL16-110（250nm波長の紫外線の照度：13mW/cm²）を用いて360秒間照射して硬化させた以外は同様に実施した。ハードコート層の鉛筆硬度は2H（ハードコート層の厚みは8μm）であった。550nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.10%、鉛筆硬度は2Hと良好であった。低屈折率層の屈折率は $n=1.26$ であった。

。ヘイズは0.5%と良好であった。

【0054】

【比較例1】

実施例1において、鎖状のシリカのエタノール分散液を、平均直径12 nmの粒子状シリカゾル（商品名：スノーテックスO、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度20重量%）3 gと、エタノール37 gに換えた以外は、同様に実施した。鉛筆硬度は2 Hであり、ヘイズは0.8%、最小反射率を与える波長は550 nmに位置したが、最小反射率は0.80%、低屈折率層の屈折率は $n = 1.35$ と高い値を示した。

【0055】

【発明の効果】

本発明のシリカ含有積層体は従来不可能とされていた耐熱性の低い透明プラスチック基板を用いて低反射率で高強度の積層体であるために反射防止膜用途として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明プラスチック基板を用いた低反射率で高強度のシリカ含有積層体の提供

【解決手段】 鉛筆硬度が1 H～8 Hの透明プラスチック基板上に、鎖状のシリカを含み、且つ、屈折率が1.22以上1.30未満の低屈折率層を設けて成るシリカ含有積層体。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 4 2 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社